

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 545 184 A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **92119865.1**

(51) Int. Cl.⁵: **C08F 293/00, C08L 53/00**

(22) Anmeldetag: **21.11.92**

(30) Priorität: **04.12.91 DE 4139962**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.06.93 Patentblatt 93/23

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB NL

(71) Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
W-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: **Niessner, Norbert, Dr.**
Buhl'scher Hof 10
W-6701 Friedelsheim(DE)
Erfinder: **Seitz, Friedrich, Dr.**
Von-Wieser-Strasse 1
W-6701 Friedelsheim(DE)

(54) **Blockcopolymere aus Acrylat- und Methacrylateinheiten.**

(57) Lineare, sternförmige oder dendrimere Blockcopolymere aufgebaut aus 10 bis 90 Gew.-% mindestens eines Blocks aus einem oder mehreren Acrylsäureestern mit einem Alkohol mit 1 bis 8 C-Atomen und 10 bis 90 Gew.-% mindestens eines Blocks aus einem oder mehreren Methacrylsäureestern mit einem Alkohol mit 1 bis 8 C-Atomen, wobei jeder Block ein mittleres Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 1000 bis 100.000 g/mol besitzt, und der Quotient M_w/M_n (Gewichtsmittel/Zahlenmittel) eines jeden Blocks kleiner als 2 ist, sowie deren Mischungen mit Styrol- oder Acrylestercopolymeren und gegebenenfalls Acrylatkautschuken.

EP 0 545 184 A2

Während Blockcopolymere z.B. von Styrol und Butadien mit idealer Blockstruktur durch anionische Polymerisation problemlos erhalten werden und technische Bedeutung erlangt haben (besonders in Form von sogenannten Sternblockcopolymeren) sind von Acrylsäureestern und Methacrylsäureestern solche Makromoleküle bisher nicht bekannt.

5 Lediglich Quasi-Blockcopolymere aus Butylacrylat einerseits und Methylmethacrylat andererseits haben Piirma und Gunesin (Polym. Prepr. 18, 687 (1977) auf radikalischem Wege erhalten.

An sich existiert in der sog. Gruppentransferpolymerisation (GTP) eine Methode, Blockcopolymere auch von Acryl- oder Methacrylsäureestern herzustellen.

Bisher sind allerdings nur Blockcopolymere von verschiedenen Acrylestern einerseits und von Methacrylsäureestern andererseits, d.h. jeweils innerhalb dieser Gruppen, hergestellt worden, (Yu, Choi, Lim, Choi in Macromolecules 21, 2893 (1988) bzw. Sogah et al. Macromolecules 20, 1473 (1987)).

Die Möglichkeit zur Herstellung solcher Blockcopolymerer bietet die unterschiedliche Reaktivität von Acrylaten und Methacrylaten. Hertler et al. beschreiben aber in Macromolecules 17, 1417 [1984], daß mit ein und demselben Katalysator es nicht möglich ist, Blockcopolymere von Methylmethacrylat und n-Butylacrylat mit einer molekularen Uneinheitlichkeit M_w/M_n von weniger als 2 herzustellen.

15 Ein Sternblockcopolymer aus Methylmethacrylat und tert-Butylacrylat beschreiben Ph. Teyssie et al. (Polym. Preprints 32(1), 299 (1991).

Es wurde nun gefunden, daß lineare, sternförmige und dendrimere Blockcopolymere (A) aus mindestens je einem Alkylacrylat und mindestens je einem Alkylmethacrylat (jeweils mit linearen C_1 - C_8 -Alkoholen) für viele Verwendungszwecke günstige Eigenschaften besitzen; sie können mit Hilfe der GTP-Methode leicht erhalten werden. Die Gruppentransferpolymerisation ist z.B. beschrieben bei O.W. Webster, W.R. Hertler, D.Y. Sogah, W.B. Farnham, T.V. Rajan Babu; J. Am. Chem. Soc. 105, 5706 [1983].

Hierbei wird ein Methacrylat (z.B. Methylmethacrylat) mit beispielsweise Dimethylketenmethyltrimethylsilylacetal als Initiator in Gegenwart von Katalysatoren, beispielsweise Bifluoriden, polymerisiert. Dabei wird die Trimethylsilylgruppe des wachsenden Kettenendes auf jede neu angelagerte Monomereinheit übertragen. Es werden enge Molekulargewichtsverteilungen erhalten.

Ein wichtiges Anwendungsgebiet für die erfindungsgemäßen Blockcopolymeren ist die Herstellung transparenter Mischungen mit Polymerisaten von Styrol oder (Meth)acrylaten und deren Copolymeren, z.B. untereinander oder mit Acryl- oder Methacrylnitril oder Maleinimidmonomeren.

30 Unmittelbarer Gegenstand der Erfindung ist daher ein lineares, sternförmiges oder dendrimeres Blockcopolymer A, aufgebaut aus

A1: 10 bis 90 Gew.-% mindestens eines Blocks aus einem oder mehreren Acrylsäureestern mit einem Alkohol mit 1 bis 8 C-Atomen und

35 A2: 10 bis 90 Gew.-% mindestens eines Blocks aus einem oder mehreren Methacrylsäureestern mit einem Alkohol mit 1 bis 8 C-Atomen, wobei jeder Block ein mittleres Molekulargewicht M_n (Zahlenmittel) von 1000 bis 100.000 g/mol besitzt und der Quotient M_w/M_n (Gewichtsmittel/Zahlenmittel) jedes Blocks kleiner als 2 ist.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Formmassen, nämlich Mischungen des vorgenannten Blockcopolymerisats A mit weiteren Copolymeren B und eventuell einer dritten Komponente C, d.h. Formmassen enthaltend, bezogen auf die Summe aus A, B und gegebenenfalls C:

40 A: 1 bis 99 Gew.-% des Blockcopolymeren A,

B: 1 bis 99 Gew.-% eines Copolymeren B, aufgebaut aus 50 bis 95 Gew.-% Styrol, substituierten Styrols oder (Meth)acrylsäure- (C_1-C_8) -esters und 5 bis 50 Gew.-% mindestens eines weiteren Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe, die umfaßt Acrylnitril, Methacrylnitril, N-alkyl- oder -arylsubstituiertes Maleinimid, Maleinsäureanhydrid, Acrylsäure und Acrylamid

45 und gegebenenfalls

C: bis 98 Gew.-% eines Copolymeren oder Pfropfcopolymeren C aus, bezogen auf die Summe aus C1 und C2,

50 C1: 50 bis 100 Gew.-% eines Acrylatkautschuks C1

C2: bis 50 Gew.-% einer oder mehrerer gegebenenfalls auf C1 gepfropften Hüllen aus

C21: 35 bis 75 Gew.-% Styrol substituierten Styrols oder (Meth)acrylsäureesters und

C22: 25 bis 65 Gew.-% Acrylnitril, Methacrylnitril, N-alkyl- oder -arylsubstituierten Maleinimids, Maleinsäureanhydrid, Acrylsäure, Acrylamid oder eines (Meth)acrylsäureesters.

55 Zu den erfindungsgemäßen Blockcopolymerisaten A und deren Mischungspartnern ist im einzelnen das folgende zu sagen:

Copolymerisate A

Als Copolymerisat A können die erfindungsgemäße Formmassen 1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 90 Gew.-% mindestens eines Blockcopolymeren enthalten, welches aufgebaut ist aus 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 80 Gew.-% mindestens eines Acrylat-Blocks und 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 80 Gew.-% mindestens eines weiteren Blocks aus Methacrylat-Einheiten, wobei jeder Block ein mittleres Molekulargewicht M_n (Zahlenmittel) von 1.000 bis 100.000, vorzugsweise 2.000 bis 80.000, besitzt, und der Quotient M_w/M_n (Gewichtsmittel/Zahlenmittel) eines jeden Blocks kleiner als 2 ist.

Die Blockcopolymeren können linear aufgebaut sein, beispielsweise nach dem Muster

- 10 A1-A2, A1-A2-A1, A1-A2-A1, (A1-A2)_n,
 aber auch sternförmig, wie z.B.
 A1(A2)_n, A1(A2)_n, (A1)_n-A2-A1-(A2)_m (Rekursionstiefe 1)
 oder dendrimer, wie z.B.
 ((A1)_n-A2)_mA1, ((A2)_n-A1)_mA2 (Rekursionstiefe 2),
 15 ((A1)_m-A2)_nA1, ((A2)_m-A1)_nA2 (Rekursionstiefe 3),
 oder kammförmig, wie z.B.
 (A1_n-A1(A2))_q, (A2_nA2(B1))_q

wobei A1 einen Acrylatblock, A2 einen Methacrylatblock, m, n, p = jeweils eine ganze Zahl zwischen 1 und 3 und q = ganze Zahl zwischen 0 und 1.000 bedeuten und im Falle der dendrimeren Blockcopolymeren die Rekursionstiefe bis zu 10 betragen kann.

Geeignete Acrylate zur Bildung des Acrylatblocks sind C₁-C₈-Alkylacrylate, beispielsweise Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat. Bevorzugt sind n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat. Geeignet sind ferner Acrylate mit aromatischen Resten, wie beispielsweise 2-Phenoxyethylacrylat, Phenylmethylacrylat, Phenylethylacrylat, Phenylbutylacrylat, Benzylacrylat.

- 25 Geeignete Methacrylate zur Bildung des Methacrylatblocks sind alle aliphatischen C₁-C₈-Methacrylate, wie Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Butylmethacrylat, und insbesondere das Methylmethacrylat, aber auch Methacrylate mit aromatischen Einheiten, wie das Phenylmethacrylat.

Die erfindungsgemäßen Blockcopolymeren A werden nach der Methode der Gruppentransferpolymerisation (GTP) hergestellt.

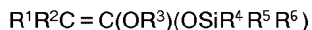
- 30 Die GTP erlaubt - ähnlich wie die anionische Polymerisation - die kontrollierte Herstellung von Polymeren, insbesondere der Acrylate oder Methacrylate, mit definierten Molekulargewichten und sehr enger Molekulargewichtsverteilung. Definierte und molekular eng verteilte Polyacrylate und -methacrylate konnten jedoch bisher nicht mit dem gleichen System aus Katalysator und Initiator hergestellt werden, aufgrund der deutlich unterschiedlichen Reaktivität.

- 35 Die Umsetzung, d.h. Polymerisation kann im allgemeinen bei Raumtemperatur durchgeführt werden, im Gegensatz zur ionischen Polymerisation, bei welcher stark gekühlt werden muß. Initiatoren und Katalysatoren der GTP sind allerdings sehr wasserempfindlich, so daß Geräte und Einsatzstoffe rigoros getrocknet werden müssen.

- Das molare Verhältnis Monomer/Initiator bestimmt das Molekulargewicht. Vom Katalysator werden 40 dagegen im allgemeinen nur Mengen im Bereich von weniger als 0,1 Gew.-%, bezogen auf den Initiator benötigt.

Das in der Literatur am häufigsten verwendete Monomere Methylmethacrylat läßt sich über GTP mit einer Molekulargewichtsuneinheitlichkeit M_w/M_n von 1.1 bis 1.4 bei einem Molekulargewicht bis etwa 100.000 problemlos polymerisieren.

- 45 Als Initiator werden bevorzugt Silylketenacetale der Struktur



- wobei R¹ bis R⁶ unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl oder C₆-C₁₀-Aryl bedeutet, eingesetzt. Besonders 50 bevorzugt wird das 0-(Trimethylsilyl)-0'-methyl-2,2-dimethylketen(1)acetal (R¹ bis R⁶ = CH₃; MDTA).

Trialkylsilylketenacetale können bequem durch Umsetzung von Esterenolaten mit Trialkylsilylchloriden hergestellt werden (C. Ainsworth, F. Chen, Y.-N. Kuo; J. Organomet. Chem. 46, 59 (1972)).

Es können auch andere, dem Fachmann bekannte Initiatoren eingesetzt werden, beispielsweise Silylcyanide, insbesondere Trimethylsilylcyanid.

- 55 Für die GTP wird ferner ein Katalysator benötigt, welcher als Nucleophil in der Lage ist, an das Siliciumatom zu koordinieren, um die Reaktion zu beschleunigen. Der am häufigsten verwendete Katalysator ist das Bifluoridion. Weitere Katalysatoren sind Anionen wie z.B. Fluorid, Difluortrimethylsiliconat, Cyanid. Obwohl auch Lewis-saure Verbindungen den Prozeß der GTP katalysieren können, werden Anionen

bevorzugt eingesetzt. Weitere Katalysatoren sind beispielsweise Carboxylate, Phenolate, Sulfinate, Phosphinat, Sulfonamide und Perfluoralkoxidionen und die entsprechenden Bioxyanionen (1:1-Komplexe von Oxyanionen mit ihren konjugierten Säuren). Diese und weitere gebräuchliche Katalysatoren für die GTP sind u.a. beschrieben in: O.W. Webster et al.; J. Macromol. Sci., Chem. Ed. A 21 (8,9), 943-960 (1984); I.B. Dicker et al.; Macromolecules 23, 4034-4041 (1990); W.R. Hertler et al.; Macromolecules 17, 1415 ff. (1984); US 4,621,125.

Bevorzugt werden Katalysatoren mit dem Bifluorid-Anion, HF_2^- , eingesetzt.

Über den Ablauf der Gruppentransferpolymerisation von beispielsweise Methylmethacrylat (MMA) mit MDTA besteht folgende Vorstellung:

Im Initiierungsschritt wird die Trimethylsilylgruppe von MDTA an das Sauerstoffatom des MMA addiert; der Rest des MDTA-Moleküls ist an das MMA in β -Stellung gebunden. Dieser Schritt wird nun für jedes neue MMA-Monomer wiederholt, so daß ein "lebendes" Kettenende resultiert, welches stets die Silylgruppe trägt. Einzelheiten sind beschrieben u.a. von T.H. Maugh in Science 222, 39 (1983).

Copolymerisat B

Als Copolymerisat B können die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen 1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 80 Gew.-% eines thermoplastischen Copolymerisats (Hartmatrix) aus

B₁) 50 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 80 Gew.-% Styrol oder eines substituierten Styrols oder C₁- bis C₈-Alkyl(meth)acrylat oder deren Mischungen und

B₂) 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-% Acrylnitril, Methacrylnitril, C₁- bis C₈-Alkyl(meth)acrylat, Maleinsäureanhydrid, mit C₁- bis C₈-Alkyl- oder C₆- bis C₂₀-Arylgruppen N-substituiertes Maleinsäureimid, Acrylsäure, Acrylamid oder deren Mischungen enthalten.

Die Copolymerisate B sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei. Besonders bevorzugte Copolymerisate B sind solche aus Styrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls mit Methylmethacrylat, aus α -Methylstyrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls mit Methylmethacrylat oder aus Styrol und α -Methylstyrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls mit Methylmethacrylat und aus Styrol und Maleinsäureanhydrid. Es können auch mehrere dieser beschriebenen Copolymeren gleichzeitig eingesetzt werden.

Die Copolymerisate B sind an sich bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- und Massepolymerisation herstellen. Sie weisen eine Viskositätszahl im Bereich von 40 bis 160 auf; dies entspricht einem mittleren Molekulargewicht \bar{M}_w - (Gewichtsmittelwert) von 40 000 bis 2 000 000.

Zu dieser Hartkomponente B zählen auch die bei der Herstellung des nachstehend beschriebenen Pfcopolymerisats C entstandenen freien, d.h. nicht gepfropften Copolymerisate aus vinylaromatischen Monomeren und polaren Monomeren.

Copolymerisat C

Als Copolymerisat C wird entweder ein vernetztes, kautschukartiges, Acrylsäureester-Polymerisat und/oder ein Pfcopolymerisat eingesetzt. In einer bevorzugten Ausführungsform werden als Copolymerisat C nur die im folgenden als Pfcopolymerisat C1 beschriebenen Polymerisate eingesetzt.

Copolymerisat C wird z.B. als Ergebnis der Pfcopolymerisation einer Mischung aus vinylaromatischen Monomeren und polaren, copolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Monomeren auf ein vernetztes, kautschukartiges Acrylsäureester-Polymerisat hergestellt. Da bei der Pfcopolymerisation in der Regel keine 100%ige Pfropfung eintritt, enthält das Polymerisationsprodukt der Pfcopolymerisation stets einen Anteil an freiem, nicht-gepfropftem Copolymerisat (vgl. vorstehende Angaben). Unter Pfcopolymerisat im Sinne der Erfindung wird jedoch nur der tatsächlich gepfropfte Kautschuk bezeichnet. Der Anteil des Pfcopolymerisats in dem Polymerisationsprodukt der Pfcopolymerisation läßt sich in bekannter Weise durch Extraktion des freien, nicht-gepfropften Copolymerisats aus dem Polymerisationsprodukt z.B. mittels Methyläthylketon ermitteln, da die Pfcopolymerisation des Pfcopolymerisats vernetzt und das Pfcopolymerisat somit unlöslich ist. Das Prinzip des Trennverfahrens wurde z.B. von Moore, Moyer und Frazer, Appl. Polymer Symposia, Seite 67ff (1968) beschrieben.

Unter Pfropfgrad wird im Rahmen dieser Erfindung der prozentuale Anteil des in den Pfropfästen des Pfcopolymerisats chemisch gebundenen Styrols und Acrylnitrils, bezogen auf das gesamte Pfcopolymerisat, verstanden. Der Pfropfgrad läßt sich leicht aus der analytisch bestimmbar Zusammensetzung des methylethylketonunlöslichen Gels berechnen.

Bei den erfindungsgemäßen mittleren Teilchengrößen handelt es sich in allen Fällen um das Gewichtsmittel der Teilchengrößen, wie sie mittels einer analytischen Ultrazentrifuge entsprechend der Methode von

W. Scholtan und H. Lange, Kolloid-Z. und Z. Polymere 250 (1972), Seiten 782 bis 796, bestimmt wurden. Die Ultrazentrifugenummessung liefert die integrale Massenverteilung des Teilchendurchmessers einer Probe. Hieraus läßt sich entnehmen, wieviel Gewichtsprozent der Teilchen einen Durchmesser gleich oder kleiner einer bestimmten Größe haben. Der mittlere Teilchendurchmesser, der auch als d_{50} -Wert der integralen Massenverteilung bezeichnet wird, ist dabei als der Teilchendurchmesser definiert, bei dem 50 Gew.-% der Teilchen einen kleineren Durchmesser haben als der Durchmesser, der dem d_{50} -Wert entspricht. Ebenso haben dann 50 Gew.-% der Teilchen einen größeren Durchmesser als der d_{50} -Wert. Zur Charakterisierung der Breite der Teilchengrößenverteilung der Kautschukteilchen werden neben dem d_{50} -Wert (mittlerer Teilchendurchmesser) die aus der integralen Massenverteilung bestimmten d_{10} - und d_{90} -Werte herangezogen. Der d_{10} - bzw. d_{90} -Wert der integralen Massenverteilung ist dabei entsprechend dem d_{50} -Wert definiert mit dem Unterschied, daß sie auf 10 bis 90 Gew.-% der Teilchen bezogen sind. Der Quotient Q

$$Q = \frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}}$$

stellt ein Maß für die Verteilungsbreite der Teilchengröße dar.

Die erfindungsgemäßen Pfpfpmischpolymerisate C werden in bekannter Weise erhalten. Als Pfpfgrundlage C1 dienen kautschukelastische vernetzte Acrylsäureester-Polymerisate entsprechender Art mit einer Glasübergangstemperatur von unter 0 °C. Die vernetzten Acrylsäureester-Polymerisaten sollen vorzugsweise eine Glasübergangstemperatur unter -20 °C, insbesondere unter -30 °C, besitzen. Die Glasübergangstemperatur der Acrylsäureester-Polymerisate kann z.B. nach der DSC-Methode (K.H. Illers, Makromol. Chemie 127 (1969), S. 1) bestimmt werden. Geeignete Monomere sind Acrylsäurealkylester mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, im Alkylrest. Acrylsäure-n-butylester und Acrylsäure-ethylhexylester sind besonders geeignet. Die Monomeren können jeweils allein oder auch in Mischung miteinander eingesetzt werden. In dem Fall, in den die Pfpfgrundlage C1 die alleinige Komponente C ist, wirken die erfindungsgemäßen Blockcopolymeren A als "Verträglichkeitsvermittler" zwischen C1 und den thermoplastischen Polymeren B.

Um vernetzte Acrylsäureester-Polymerisate zu erhalten, wird die Polymerisation in Gegenwart von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die bei der Herstellung der Pfpfgrundlage eingesetzten gesamten Monomeren, eines copolymerisierbaren, multifunktionellen, die Vernetzung bewirkenden Monomeren durchgeführt. Als solche multifunktionellen Vernetzungs-Monomeren eignen sich Monomere, die vorzugsweise zwei, gegebenenfalls auch mehr zur Copolymerisation befähigte ethylenische Doppelbindungen enthalten, die nicht in 1,3-Stellung konjugiert sind. Geeignete Monomere sind beispielsweise Divinylbenzol, Diallylmaleat, Diallylfumarat oder Diallylphthalat. Als besonders günstig hat sich der Acrylsäureester des Tricyclodecenyalkohols erwiesen (vgl. DE-PS 1 260 935, die auch für die nachstehend beschriebene Herstellung Hinweise gibt).

Zunächst wird die Pfpfgrundlage C1 hergestellt, indem der oder die Acrylsäureester und das vernetzende Monomere, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Comonomeren, in wäßriger Emulsion in an sich bekannter Weise polymerisiert werden. Es werden die üblichen Emulgatoren, in Mengen von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren, verwendet. Vorzugsweise nimmt man die Natriumsalze von Alkylsulfonaten oder Fettsäuren mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen. Im allgemeinen wird bei einem Wasser- zu Monomerenverhältnis von 2:1 bis 0,7:1 gearbeitet. Als Polymerisationsinitiatoren dienen die gebräuchlichen Persulfate, wie z.B. Kaliumpersulfat, es können jedoch auch Redox-Systeme zum Einsatz gelangen. Als weitere Polymerisationshilfsstoffe können die üblichen Puffersubstanzen und evtl. Molekulargewichtsregler wie Mercaptane, Terpinole oder dimeres α -Methylstyrol verwendet werden.

Die genauen Polymerisationsbedingungen, insbesondere Art, Dosierung und Menge des Emulgators, werden so gewählt, daß der erhaltene Latex einen d_{50} -Wert im Bereich von etwa 50 bis 1500 nm, vorzugsweise im Bereich von 80 bis 1000 nm besitzt. Die Teilchengrößen-Verteilung des Latex soll dabei vorzugsweise eng sein. Der Quotient $Q = (d_{90} - d_{10})/d_{50}$ soll kleiner als 0,5, möglichst kleiner als 0,35 sein. Dies erreicht man z.B. dadurch, daß man während der Polymerisation für eine konstante Konzentration von Monomeren und Emulgator sorgt und eine konstante Temperatur einhält.

Zur Herstellung des Pfpfpmischpolymerisats C wird dann die vinylaromatische Verbindung, also Styrol, α -Methylstyrol oder kernalkyliertes Styrol, oder das Alkyl(meth)acrylat und das oder die copolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren, also (Meth)-Acrylnitril, (Meth)acrylsäurealkylester mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, Acrylsäure, Maleinsäureanhydrid, Acrylamid, mit C₁-C₈-Alkyl- oder C₆-C₂₀-Aryl N-subst. Maleinimid vorteilhaft wieder in wäßriger Emulsion auf die als Latex (d.h. Emulsion) vorliegen-

de Pfropfgrundlage aufpolymerisiert. Die Pfropfmischpolymerisation kann im gleichen System erfolgen wie die Emulsionspolymerisation zur Herstellung der Pfropfgrundlage, wobei, falls notwendig, weiterer Emulgator und Initiator zugegeben werden kann. Das aufzupfropfende Monomeregemisch kann dem Reaktionsgemisch auf einmal, absatzweise in mehreren Stufen oder vorzugsweise kontinuierlich während der Polymerisation zugegeben werden. Die Pfropfmischpolymerisation wird so geführt, daß ein Pfropfgrad von 25 bis 65 Gew.-%, vorzugsweise von 30 bis 40 Gew.-%, im Pfropfmischpolymerisat C resultiert. Da die Pfropfausbeute bei der Pfropfmischpolymerisation nicht 100 % ist, muß eine etwas größere Menge des Monomeregemisches bei der Pfropfmischpolymerisation eingesetzt werden, als es dem gewünschten Pfropfgrad entspricht. Die Steuerung der Pfropfausbeute bei der Pfropfmischpolymerisation und somit des Pfropfgrades des fertigen Pfropfmischpolymerisats C kann beispielsweise durch die Dosiergeschwindigkeit der Monomeren oder durch Reglerzugabe erfolgen (Chauvel, Daniel, ACS Polymer Preprints 15 (1974) Seite 329ff). Der Anteil des Pfropfmischpolymerisats C in dem erhaltenen Polymerisationsprodukt wird wie beschrieben ermittelt.

Die Pfropfmischpolymerisation kann zweckmäßig im gleichen System wie die Emulsionspolymerisation zur Herstellung der Pfropfgrundlage C, vorgenommen werden; dabei kann weiterer Emulgator und Initiator zugegeben werden. Das aufzupfropfende Monomere, d.h. insbesondere Styrol, kann dem Reaktionsgemisch auf einmal, absatzweise in mehreren Stufen oder vorzugsweise kontinuierlich während der Polymerisation zugegeben werden. Beispiele für Monomere zur Pfropfmischpolymerisation (Komponente C₂) sind bereits bei der Beschreibung der Komponente B genannt.

Die nachstehend angegebenen Molekulargewichte wurden durch Gelpermeationschromatographie (GPC) an vernetzten Polystyrol-Gelen mit Tetrahydrofuran als Eluent, einer theoretischen Bodenzahl von 25.000 und einem Einlinien-UV-Photometer (254 nm Wellenlänge) als Detektor ermittelt. Die Eichung erfolgte mit monodispersen Polystyrol-Proben. Die Methode ist beschrieben, z.B. in : G. Glöckner; Polymercharakterisierung durch Flüssigkeits-Chromatographie; Hüthig-Verlag 1980, S. 128 ff.

Beispiel A

Als Blockcopolymer A-1 wurde ein Poly(n-butylacrylat-blockmethylemethacrylat) eingesetzt, das folgendermaßen hergestellt wurde:

Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß wurden in 60 ml Tetrahydrofuran 2,13 mmol 1-Methoxy-1-trimethylsilyloxy-2-methyl-1-propen und 5 Mikromol Tris(dimethylamino)schwefeldifluorid (TASHF₂) vorgelegt, 18 g Methylemethacrylat innerhalb von 30 Minuten bei 20 °C zugetropft, und anschließend auf 0 °C gekühlt. Es wurde eine Probe (500 µl) gezogen, in Methanol ausgefällt und getrocknet. Die Probe wurde gelchromatographisch untersucht (Probe A). Eine Mischung aus 18 g n-Butylacrylat und 5 Mikromol TASHF₂ wurde innerhalb von 30 Minuten zugetropft. Es wurde wiederum eine Probe (500 µl) gezogen, in Methanol ausgefällt und getrocknet. Die Probe wurde gelchromatographisch untersucht (Probe B). Die Reaktion wurde mit 1 ml Methanol abgebrochen.

Ausbeute: 97 %.

Gelchromatographisches Molekulargewicht (Bestimmt über GPC):

	Methacrylat- block	Gesamt- Polymer	Acrylatblock*)
	<u>Probe A</u>	<u>Probe B</u>	<u>Probe B-Probe A</u>
Mn	= 14.800	23.000	8.200
Mw	= 18.600	34.800	16.200
Mw/Mn**) .	= 1.26	1.51	1.98

Molekulargewicht Probe B (berechnet):

Mn = 17.000

Glasstufen (ermittelt über DSC: -42°C, 107°C

*) rechnerisch durch Subtraktion Probe B-Probe A

**) Uneinheitlichkeit

Copolymerisat B

Ein Copolymerisat aus Styrol und Acrylnitril im Gew.-Verhältnis 80:20 mit einer Viskositätszahl von 83 ml/g (gemessen in einer 0,5 gew.-%igen Lösung in Dimethylformamid bei 23 °C), hergestellt durch kontinuierliche Lösungspolymerisation nach einem Verfahren wie es beispielsweise beschrieben ist im Kunststoff-Handbuch, Vieweg-Daumiller, Band V (Polystyrol), Carl-Hanser-Verlag, München 1969, Seite 124.

Die Bestandteile A und B wurden in trockener Form auf einem Fluidmischer gemischt und bei 260 °C auf einem Doppelschneckenextruder (ZSK 30 der Fa. Werner & Pfleiderer) extrudiert.

10 **Patentansprüche**

1. Lineares, sternförmiges oder dendrimeres Blockcopolymer A, aufgebaut aus

A1: 10 bis 90 Gew.-% mindestens eines Blocks aus einem oder mehreren Acrylsäureestern mit einem Alkohol mit 1 bis 8 C-Atomen und

A2: 10 bis 90 Gew.-% mindestens eines Blocks aus einem oder mehreren Methacrylsäureestern mit einem Alkohol mit 1 bis 8 C-Atomen, wobei jeder Block ein mittleres Molekulargewicht M_n (Zahlenmittel) von 1000 bis 100.000 g/mol besitzt und der Quotient M_w/M_n (Gewichtsmittel/Zahlenmittel) jedes Blocks kleiner als 2 ist.

2. Formmasse, enthaltend, bezogen auf die Summe aus A, B und gegebenenfalls C:

A: 1 bis 99 Gew.-% des Blockcopolymeren A nach Anspruch 1 und

B: 1 bis 99 Gew.-% eines Copolymeren B, aufgebaut aus 50 bis 95 Gew.-% Styrol, substituierten Styrols oder (Meth)acrylsäure-(C₁-C₈)-esters und 5 bis 50 Gew.-% mindestens einem weiteren Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe, die umfaßt Acrylnitril, Methacrylnitril, N-alkyl- oder -arylsubstituiertes Maleinimid, Maleinsäureanhydrid, Acrylsäure und Acrylamid

und gegebenenfalls

C: bis 98 Gew.-% eines Copolymeren oder Pfcopolymeren C aus, bezogen auf die Summe aus C1 und C2,

C1: 50 bis 100 Gew.-% eines Acrylatkautschuks C1

C2: bis 50 Gew.-% einer oder mehrerer gegebenenfalls auf C1 gepfropften Hüllen aus

C21: 35 bis 75 Gew.-% Styrol substituierten Styrols oder (Meth)acrylsäureesters und

C22: 25 bis 65 Gew.-% Acrylnitril, Methacrylnitril, N-alkyl- oder arylsubstituierten Maleinimids, Maleinsäureanhydrid, Acrylsäure, Acrylamid oder eines (Meth)acrylsäureesters.